

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$

Захаров Д.М., Гилёв А.Р., Киселёв Е.А., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твёрдые растворы на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ широко изучают в последние десятилетия как перспективные электродные материалы высокотемпературных ТОТЭ, мембраны для конверсии природного газа и получения сверхчистого кислорода. Такое широкое практическое применение обусловлено смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью благодаря наличию таких точечных дефектов, как междоузельный кислород, электронные дырки и вакансии по кислороду. Существующие модели дефектной структуры не могут объяснить наблюдаемые зависимости кислородной нестехиометрии в широком интервале температуры T и парциальных давлений кислорода $lg(P_{\text{O}_2})$ особенно в сверхстехиометричной области $(4+\delta)$. Поэтому, целями настоящего исследования являлись синтез образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$, получение зависимостей $\{lg(P_{\text{O}_2}), T, \delta\}$, разработка общей модели равновесия точечных дефектов и проверка её достоверности через процедуру уточнения термодинамических параметров равновесия предполагаемых точечных дефектов с массивом экспериментальных данных $\{lg(P_{\text{O}_2}), T, \delta\}$ для ряда сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Синтез фаз $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ осуществляли по цитратно-нитратной технологии с последующей серией отжигов при 1100 °С. Для исследования кислородной нестехиометрии образцы спекали в виде брусков при температуре 1350 °С в течении 15 часов на воздухе.

Фазовый состав полученных образцов аттестовали методом РФА с использованием базы данных ICDD PDF-2. Установлено, что все образцы были однофазны и имели тетрагональную структуру родоначальника ряда $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, пр. гр. $I4/mmm$.

Температурные зависимости кислородной нестехиометрии в образцах $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ получали методом высокотемпературного ТГА при помощи термоанализатора STA 409 PC NETZSCH в интервале температур 25-1100 °С. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии δ в исследуемых образцах было определено методом прямого восстановления в 50%-ой смеси H_2/N_2 непосредственно после термогравиметрических измерений в термоанализаторе при 1200 °С в течение 10 часов.

Определение относительной кислородной нестехиометрии, δ , в зависимости от парциального давления кислорода, P_{O_2} , осуществляли методом кулонометрического титрования с использованием регулятора Zirconia-MR. Измерения выполняли для образцов состава $La_2NiO_{4+\delta}$ в интервале давлений кислорода $1 \cdot 10^{-10}$ атм при температурах 800, 850, 900 и 950 °С, и состава $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_{4+\delta}$ в интервале давлений кислорода $1 \cdot 10^{-12}$ атм при 950 °С.

Для описания зависимостей кислородной нестехиометрии $La_{2-x}A_xNiO_{4+\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры был рассмотрен ряд моделей дефектной структуры с учётом разупорядочений по Шоттки. Установлено, что наилучшую сходимость с массивом экспериментальных данных $\{lg(P_{O_2}), T, \delta\}$ для всех рассмотренных составов $La_{2-x}A_xNiO_{4+\delta}$ показала модель с незаряженными комплексами дефектов по Шоттки, которые входят в квазихимическую реакцию равновесия между оксидом и газообразным кислородом окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-33-00562).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-x}Co_xO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Галайда А.П., Морозова А.Д., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-металлов являются популярными объектами исследования благодаря широким возможностям для проектирования необходимых характеристик путем допирования атомами различных элементов. Настоящая работа посвящена изучению структуры и свойств твердых растворов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-x}Co_xO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°С на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородная нестехиометрия сложных